

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: March 27, 2003

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2003-087068

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

December 19, 2003

Commissioner,
Patent Office Yasuo IMAI
(seal)

Certificate No. 2003-3105894

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月27日

出願番号 Application Number: 特願2003-087068

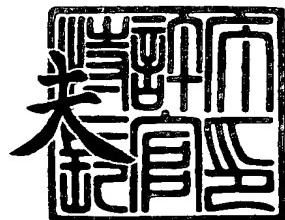
[ST. 10/C]: [JP2003-087068]

出願人 Applicant(s): 信越化学工業株式会社
松下電器産業株式会社

2003年12月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P021491

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D183/04

H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化

学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化

学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 浅野 健

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区西九条春日町19 松下電器産業株式

会社 半導体事業本部プロセス開発センター内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

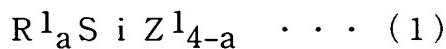
【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、多孔質膜、層間絶縁膜、及び半導体装置

【特許請求の範囲】

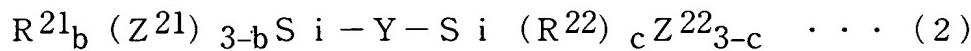
【請求項 1】 (A) 下式 (1) と (2) で表される加水分解性ケイ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の加水分解性ケイ素化合物またはそれらを少なくとも一部加水分解縮合した生成物 100 重量部と、

(B) 下式 (3) ~ (8) で表される加熱によりシラノール基を発生する環状または多分岐状のオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のオリゴマーを含む架橋剤 0.1 ~ 20 重量部と

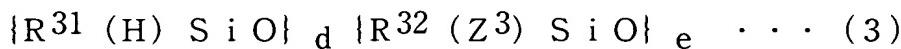
を含むことを特徴とする多孔質膜形成用組成物。



(但し、式 (1) 中 Z^1 は加水分解性基を示し、 Z^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また R^1 は置換または非置換の 1 値炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 a は 0 ~ 3 の整数を表す。)



(但し、式 (2) 中 Z^{21} 及び Z^{22} は加水分解性基を示し、 Z^{21} 又は Z^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また R^{21} 及び R^{22} は置換または非置換の 1 値炭化水素基を示し、 R^{21} 又は R^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 b 及び c はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数を示す。また Y は酸素原子、フェニレン基、または 2 値炭化水素基を示す。)



(但し、式 (3) 中 R^{31} 及び R^{32} は置換または非置換の 1 値炭化水素基を示し、 R^{31} 又は R^{32} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^3 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 d 及び e は 0 以上 1 0 以下の整数で $d + e$ は 3 以上である。)

$(R^{41}SiO_{3/2})_f \{R^{42}(H)SiO\}_g \{R^{43}(Z^4)SiO\}_h \dots$
 (4)

(但し、式(4)中 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{41} 、 R^{42} 又は R^{43} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^4 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 f 、 g 及び h は0以上10以下の整数で $f + g + h$ は4以上である。また、 f は偶数である。)

$(HSiO_{3/2})_i (Z^5SiO_{3/2})_j \dots$ (5)

(但し、式(5)中 Z^5 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^5 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 i 及び j は0以上10以下の整数で $i + j$ は4以上である。また、 $i + j$ は偶数である。)

$\{H(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_k \{Z^{61}(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_m (R^{61}SiO_{3/2})_n \{R^{62}(Z^{62})SiO\}_p \dots$ (6)

(但し、式(6)中 R^{61} 及び R^{62} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{61} 又は R^{62} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^{61} 及び Z^{62} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{61} 又は Z^{62} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 k 、 m 、 n 及び p は0以上20以下の整数で $k + m + n + p$ は5以上である。また、 $k + m + n$ は偶数である。)

$\{H(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_q \{Z^{71}(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_r (SiO_2)_s (Z^{72}SiO_{3/2})_t \dots$ (7)

(但し、式(7)中 Z^{71} 及び Z^{72} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{71} 又は Z^{72} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 q 、 r 、 s 及び t は0以上20以下の整数で $q + r + s + t$ は4以上である。また、 $q + r + t$ は偶数である。)

$(Z^{81}_3SiO_{1/2})_u (R^{81}_2SiO)_v (R^{82}SiO_{3/2})_w \{R^{83}(Z^{82})SiO\}_x (SiO_2)_y (Z^{83}SiO_{3/2})_z \dots$ (8)

(但し、式(8)中 R^{81} 、 R^{82} 及び R^{83} は置換または非置換の1価炭化水素基を

示し、R⁸¹、R⁸²又はR⁸³が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、またZ⁸¹、Z⁸²及びZ⁸³は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、Z⁸¹、Z⁸²又はZ⁸³が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、u、v、w、x、y及びzは0以上20以下の整数でu+v+w+x+y+zは3以上である。また、u+w+zは偶数である。）

【請求項2】 さらに、有機溶剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項3】 前記加熱によりシラノールを発生させる基が、350℃以下の分解温度を有することを特徴とする、請求項1に記載のシリカ質膜形成用組成物。

【請求項4】 前記加熱によりシラノールを発生させる基が、2級アルコキシ基または3級アルコキシ基であることを特徴とする、請求項1に記載のシリカ質膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4に記載の組成物を基板に塗布し膜を形成し、前記膜中の溶剤を揮発させるに充分な温度で第1段の加熱処理を行った後、さらに第2段の加熱処理を行うことを特徴とする多孔質膜の形成方法。

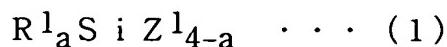
【請求項6】 請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする多孔質膜。

【請求項7】 請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする層間絶縁膜。

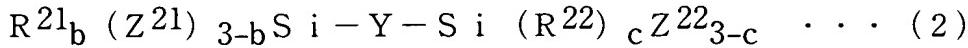
【請求項8】 (A) 下式(1)と(2)で表される加水分解性ケイ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の加水分解性ケイ素化合物またはそれらを少なくとも一部加水分解縮合した生成物100重量部と、

(B) 下式(3)～(8)で表される加熱によりシラノール基を発生する環状または多分岐状のオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のオリゴマーを含む架橋剤0.1～20重量部と

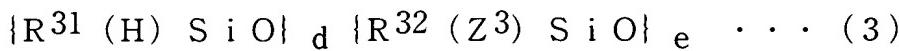
を含む多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に有することを特徴とする半導体装置。



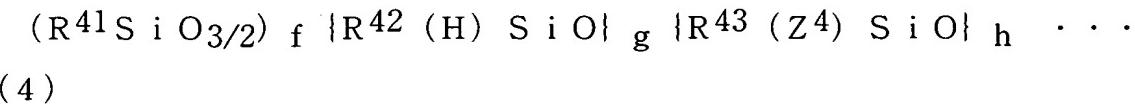
(但し、式(1)中 Z^1 は加水分解性基を示し、 Z^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また R^1 は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 a は0～3の整数を表す。)



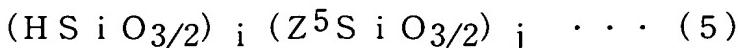
(但し、式(2)中 Z^{21} 及び Z^{22} は加水分解性基を示し、 Z^{21} 又は Z^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また R^{21} 及び R^{22} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{21} 又は R^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 b 及び c はそれぞれ独立に0～2の整数を示す。また Y は酸素原子、フェニレン基、または2価炭化水素基を示す。)



(但し、式(3)中 R^{31} 及び R^{32} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{31} 又は R^{32} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^3 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 d 及び e は0以上10以下の整数で $d+e$ は3以上である。)



(但し、式(4)中 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{41} 、 R^{42} 又は R^{43} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^4 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 f 、 g 及び h は0以上10以下の整数で $f+g+h$ は4以上である。また、 f は偶数である。)



(但し、式(5)中 Z^5 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^5 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 i 及び j は0以上10以下の整数で $i+j$ は4以上である。また、 $i+j$ は偶数である。)

$\{H (CH_3)_2 SiO_{1/2}\}_k \{Z^{61} (CH_3)_2 SiO_{1/2}\}_m (R^{61} SiO_{3/2})_n \{R^{62} (Z^{62}) SiO\}_p \dots \quad (6)$

(但し、式(6)中 R^{61} 及び R^{62} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{61} 又は R^{62} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^{61} 及び Z^{62} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{61} 又は Z^{62} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 k 、 m 、 n 及び p は0以上20以下の整数で $k+m+n+p$ は5以上である。また、 $k+m+n$ は偶数である。)

$\{H (CH_3)_2 SiO_{1/2}\}_q \{Z^{71} (CH_3)_2 SiO_{1/2}\}_r (SiO_2)_s (Z^{72} SiO_{3/2})_t \dots \quad (7)$

(但し、式(7)中 Z^{71} 及び Z^{72} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{71} 又は Z^{72} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 q 、 r 、 s 及び t は0以上20以下の整数で $q+r+s+t$ は4以上である。また、 $q+r+t$ は偶数である。)

$(Z^{81}_3 SiO_{1/2})_u (R^{81}_2 SiO)_v (R^{82} SiO_{3/2})_w \{R^{83} (Z^{82}) SiO\}_x (SiO_2)_y (Z^{83} SiO_{3/2})_z \dots \quad (8)$

(但し、式(8)中 R^{81} 、 R^{82} 及び R^{83} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{81} 、 R^{82} 又は R^{83} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^{81} 、 Z^{82} 及び Z^{83} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{81} 、 Z^{82} 又は Z^{83} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 及び z は0以上20以下の整数で $u+v+w+x+y+z$ は3以上である。また、 $u+w+z$ は偶数である。)

【請求項9】 さらに、有機溶剤を含むことを特徴とする請求項8に記載の半導体装置。

【請求項10】 前記加熱によりシラノールを発生させる基が、350℃以下の分解温度を有することを特徴とする請求項8に記載の半導体装置。

【請求項11】 前記加熱によりシラノールを発生させる基が、2級アルコキシ基または3級アルコキシ基であることを特徴とする請求項8に記載の半導体装置。

【請求項 12】 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、または、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することを特徴とする請求項 8 乃至 11 のいずれかに記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体集積回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は金属配線の抵抗と配線間容量の積に比例するいわゆる R C 遅延と呼ばれる物である。従って配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間容量を小さくすることが必要である。

【0003】

配線間容量を低下させることで半導体装置はより高集積化しても配線遅延を引き起こさないため、高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0004】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられ、比誘電率の低い絶縁膜としては、従来のシリコン酸化膜に代えて多孔質膜が検討されている。比誘電率 2.2 以下を達成可能な膜で実用的な物としては多孔質膜が唯一の膜といえ、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0005】

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を

形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、揮発した成分の後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

【0006】

第二の多孔質の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、溶剤置換などを行いながらこのウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を精密に制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質を形成する方法が知られている。

【0007】

第三の多孔質の形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間に多数の細孔を形成する方法が知られている。

【0008】

さらに第四の方法として、特許文献1には、(A) $R^{1-n}Si(O R^2)^{4-n}$ (R^1 は1価の有機基で、 n は0～2の整数)で表される成分と、(B) 金属キレート化合物と、(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物とを含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

【0009】

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。すなわち、第一の多孔質の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題がある。さらに、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において、水分などが蒸発する脱ガス現象や多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

【0010】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要となるので、コストが高くなるという問題がある。さらに、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、そのままでは吸湿性が高く膜質の著しい劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化する必要があ

るので、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなる。

【0011】

第三の多孔質膜の形成方法は、シリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうので、多孔質膜の比誘電率を2.2以下にすることが困難であるという問題がある。

【0012】

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)成分の金属キレート化合物は、(A)、(C)成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であるが、成分を複雑化し、製造プロセスを複雑化し、さらにコストも上昇させる要因となり好ましくない。即ち、キレートの成分なしで均一な溶液ができ、その硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

【0013】

また上記いずれの方法においても、形成された多孔質膜自体の力学的強度の低下が問題となっており、何とか実用レベルの強度を保つには、微細で均一な細孔径を持つ孔を、膜内に均一に分散させることが有効だとされている。

【0014】

一方、配線材料の安定性を保つ必要から、プロセスに使用される温度の低減化が求められており、少なくとも450℃以下、好ましくは400℃以下で完全硬化し、充分な機械強度を発揮するような絶縁材料が求められている。これは配線材料であるアルミニウムの融点以下で、且つ銅の酸化を防止しやすいプロセス温度で多層配線を形成しうる材料として重要な特性として求められている。

以上のように、従来の材料では熱処理工程において膜質の劣化が生じたり、コストが高くなるという問題を有していた。また、多孔質膜を形成する際に塗布特性が悪いという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないと言う問題を有していた。

このように半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

【0015】

【特許文献1】

特開2000-44875号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の諸問題を解決し、簡単な工程かつ低成本で、比誘電率が2.2以下であり、かつ実用的な力学的強度を有する多孔質膜を形成できる膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び多孔質膜を提供することを目的とする。また、本発明はこの多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

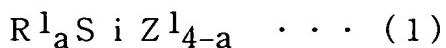
【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明によると、以下の（A）及び（B）を含むシリカ質膜形成用組成物が提供される。

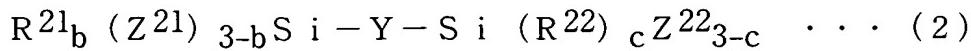
（A）下式（1）と（2）で表される加水分解性ケイ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の加水分解性ケイ素化合物またはそれらを少なくとも一部加水分解縮合した生成物100重量部。

（B）下式（3）～（8）で表される加熱によりシラノール基を発生する環状または多分岐状のオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のオリゴマーを含む架橋剤0.1～20重量部。

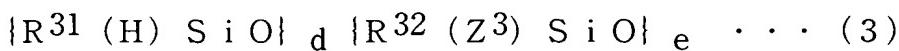


（但し、式（1）中Z¹は加水分解性基を示し、Z¹が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、またR¹は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、R¹が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも

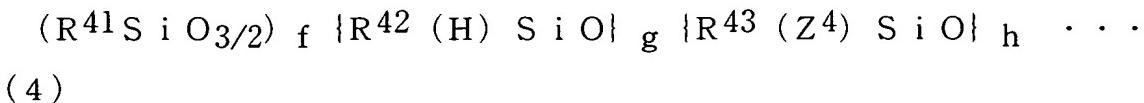
異なってもよく、 a は0～3の整数を表す。)



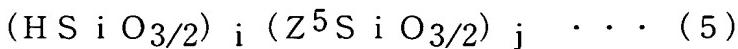
(但し、式(2)中 Z^{21} 及び Z^{22} は加水分解性基を示し、 Z^{21} 又は Z^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また R^{21} 及び R^{22} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{21} 又は R^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 b 及び c はそれぞれ独立に0～2の整数を示す。また Y は酸素原子、フェニレン基、または2価炭化水素基を示す。)



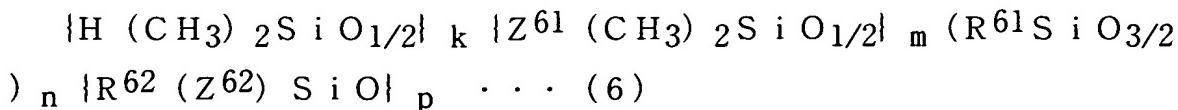
(但し、式(3)中 R^{31} 及び R^{32} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{31} 又は R^{32} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^3 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 d 及び e は0以上10以下の整数で $d + e$ は3以上である。)



(但し、式(4)中 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{41} 、 R^{42} 又は R^{43} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^4 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 f 、 g 及び h は0以上10以下の整数で $f + g + h$ は4以上である。また、 f は偶数である。)

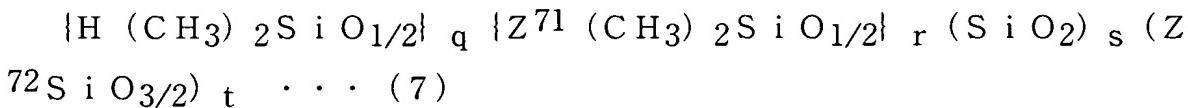


(但し、式(5)中 Z^5 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^5 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 i 及び j は0以上10以下の整数で $i + j$ は4以上である。また、 $i + j$ は偶数である。)

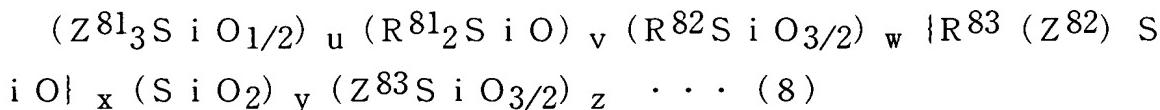


(但し、式(6)中 R^{61} 及び R^{62} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、

R⁶¹又はR⁶²が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、またZ⁶¹及びZ⁶²は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、Z⁶¹又はZ⁶²が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、k、m、n及びpは0以上20以下の整数でk+m+n+pは5以上である。また、k+m+nは偶数である。)



(但し、式(7)中Z⁷¹及びZ⁷²は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、Z⁷¹又はZ⁷²が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、q、r、s及びtは0以上20以下の整数でq+r+s+tは4以上である。また、q+r+tは偶数である。)



(但し、式(8)中R⁸¹、R⁸²及びR⁸³は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、R⁸¹、R⁸²又はR⁸³が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、またZ⁸¹、Z⁸²及びZ⁸³は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、Z⁸¹、Z⁸²又はZ⁸³が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、u、v、w、x、y及びzは0以上20以下の整数でu+v+w+x+y+zは3以上である。また、u+w+zは偶数である。)

また、本発明の別の側面によると、上記組成物を基板に塗布し膜を形成し、前記膜中の溶剤を揮発させるに充分な温度で第1段の加熱処理を行った後、さらに第2段の加熱処理を行うことを特徴とする多孔質膜の形成方法が提供される。

また、本発明の別の側面によると、上記方法により得ることができる多孔質膜が提供される。

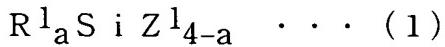
本発明の半導体装置は、

(A) 下式(1)と(2)で表される加水分解性ケイ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の加水分解性ケイ素化合物またはそれらを少なくとも一部加水分解縮合した生成物100重量部と、

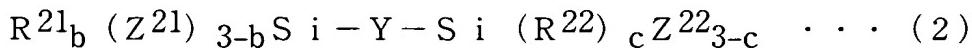
(B) 下式(3)～(8)で表される加熱によりシラノール基を発生する環状

または多分岐状のオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のオリゴマーを含む架橋剤0.1～20重量部と

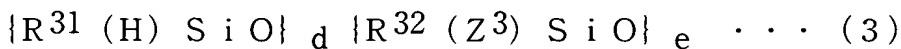
を含む多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備えている。具体的には、半導体装置の多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用されている。



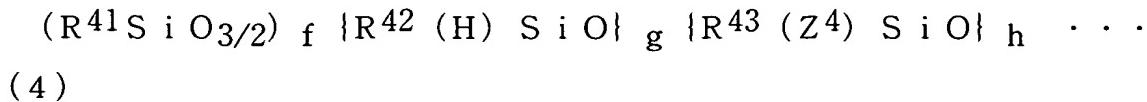
(但し、式(1)中 Z^1 は加水分解性基を示し、 Z^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また R^1 は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 a は0～3の整数を表す。)



(但し、式(2)中 Z^{21} 及び Z^{22} は加水分解性基を示し、 Z^{21} 又は Z^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また R^{21} 及び R^{22} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{21} 又は R^{22} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 b 及び c はそれぞれ独立に0～2の整数を示す。また Y は酸素原子、フェニレン基、または2価炭化水素基を示す。)

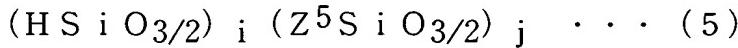


(但し、式(3)中 R^{31} 及び R^{32} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{31} 又は R^{32} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^3 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^3 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 d 及び e は0以上10以下の整数で $d+e$ は3以上である。)

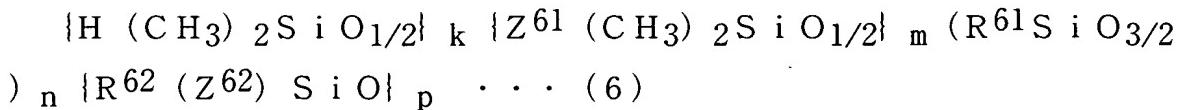


(但し、式(4)中 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{41} 、 R^{42} 又は R^{43} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^4 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 f 、 g

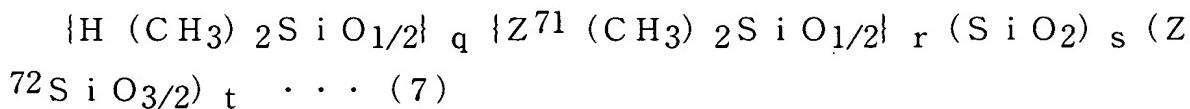
及び h は0以上10以下の整数で $f + g + h$ は4以上である。また、 f は偶数である。)



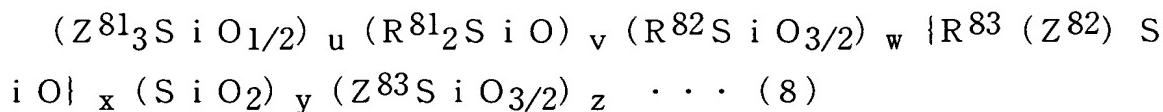
(但し、式(5)中 Z^5 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^5 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 i 及び j は0以上10以下の整数で $i + j$ は4以上である。また、 $i + j$ は偶数である。)



(但し、式(6)中 R^{61} 及び R^{62} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{61} 又は R^{62} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^{61} 及び Z^{62} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{61} 又は Z^{62} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 k 、 m 、 n 及び p は0以上20以下の整数で $k + m + n + p$ は5以上である。また、 $k + m + n$ は偶数である。)



(但し、式(7)中 Z^{71} 及び Z^{72} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{71} 又は Z^{72} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 q 、 r 、 s 及び t は0以上20以下の整数で $q + r + s + t$ は4以上である。また、 $q + r + t$ は偶数である。)



(但し、式(8)中 R^{81} 、 R^{82} 及び R^{83} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 R^{81} 、 R^{82} 又は R^{83} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、また Z^{81} 、 Z^{82} 及び Z^{83} は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 Z^{81} 、 Z^{82} 又は Z^{83} が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 及び z は0以上20以下の整数で $u + v + w + x + y + z$ は3以上である。また、 $u + w + z$ は偶数である。)

このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が

低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、または、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。もっとも、以下の本発明に係る実施の形態は本発明を限定するものではない。

本発明によると、以下の（A）及び（B）を含むシリカ質膜形成用組成物が提供される。

（A）上式（1）と（2）で表される加水分解性ケイ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の加水分解性ケイ素化合物またはそれらを少なくとも一部加水分解縮合した生成物100重量部。

（B）上式（3）～（8）で表される加熱によりシラノール基を発生する環状または多分岐状のオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のオリゴマーを含む架橋剤0.1～20重量部。

【0019】

上式（1）～（8）中、R¹、R²¹、R²²、R³¹、R³²、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁶¹、R⁶²、R⁸¹、R⁸²及びR⁸³は、独立して、置換または非置換の1価炭化水素基を示し、炭素数1～12のものが好ましい。これらの基として、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、エポキシ基含有アルキル基、アミノ基含有アルキル基及びこれらの水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基等を挙げることができる。さらに好ましくは、炭素数が1～6であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基等が挙げられる。

【0020】

また、上式（2）中、Yは、酸素原子、フェニレン基、または2価炭化水素基を示す。Yは、フェニレン基または2価炭化水素基のうち、好ましくは、炭素数

が1～6の直鎖、分岐状もしくは環状の飽和もしくは不飽和の2価の脂肪族炭化水素基、または炭素数が6～12の単環、縮合多環、架橋環、もしくは環集合型等の2価の芳香族炭化水素基である。

【0021】

また、上式(1)～(2)中、Z¹、Z²¹及びZ²²は、独立して加水分解性基を示し、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、オキシム基、アミノ基等を挙げることができる。これらの基は、好ましくは、炭素数が1～6のアルコキシ基である。特に好ましくは、加水分解、縮合反応の制御のしやすさからメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基である。

【0022】

また、上式(3)～(8)中、Z³、Z⁴、Z⁵、Z⁶¹、Z⁶²、Z⁷¹、Z⁷²、Z⁸¹、Z⁸²及びZ⁸³は、独立して、加熱によりシラノールを発生させる基を示し、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ネオペントキシ基などである。

【0023】

なお、前記加熱によりシラノールを発生させる基は、好ましくは350℃以下(より好ましくは、200～350℃)の分解温度を有すると好ましく、このような基として、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ネオペントキシ基などが挙げられる。

【0024】

さらに、前記加熱によりシラノールを発生させる基は、2級アルコキシ基または3級アルコキシ基であると好ましい。このような基として、イソプロポキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。なお、酸素原子が第一炭素原子に結合しているもの(RCH₂O-)を1級アルコキシ基、第二炭素原子に結合しているもの(RCH(R')O-)を2級アルコキシ基、第三炭素原子に結合しているもの(RC(R')(R'')O-)を3級アルコキシ基とする。これらの基は、熱分解により発生するラジカルの安定性が高く、水素を放出してシラノールを形成、自身はオレフィンの形で脱離しやすいと考えられる。

【0025】

上式（1）で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すなわち、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジメチルシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルシラン、ジエチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルメトキシシラン、ジエチルエトキシシラン、ジエチルプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、プロピルシラン、ジプロピルクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルメトキシシラン、ジプロピルエトキシシラン、ジプロピルプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジフェニルシラン、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルメトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジフェニルプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシランが挙げられる。

【0026】

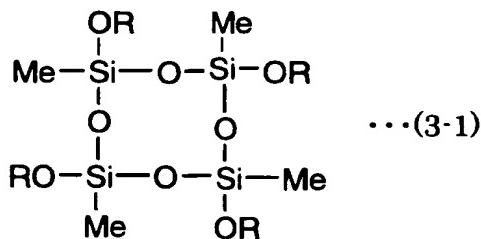
上式（2）で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すなわち、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（メチルジメトキシシリル）メタン、ビス（メチルジエトキシシリル）メタン、ビス（ジメトキシシリル）メタン、ビス（ジエトキシシリル）メタン、ビス（ジメチルシリル）メタン、ビス（ジメチルメトキシシリル）メタン、ビス（

ジメチルエトキシシリル) メタン、ビスー1, 2-(トリメトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(トリエトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(メチルジメトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(メチルジエトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(メチルメトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(メチルエトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(ジメトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(ジエトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(ジメチルシリル) エタン、ビスー1, 2-(ジメチルメトキシシリル) エタン、ビスー1, 2-(ジメチルエトキシシリル) エタン、ビスー1, 6-(トリメトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(トリエトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(メチルジメトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(メチルジエトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(メチルメトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(メチルエトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(ジメトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(ジメチルシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(ジメチルメトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 6-(ジメチルエトキシシリル) ヘキサン、ビスー1, 4-(トリメトキシシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(メチルジメトキシシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(メチルジエトキシシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(メチルメトキシシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(メチルエトキシシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(ジメトキシシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(ジメチルシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(ジメチルメトキシシリル) ベンゼン、ビスー1, 4-(ジメチルエトキシシリル) ベンゼン等が挙げられる。

【0027】

上式(3)で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すなわち、下式(3-1)で表される化合物等が挙げられ、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラ-s e c-ブトキシシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラメトキシシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラ-t e r t-ブトキシシクロテトラシロキサンなどが好ましい。

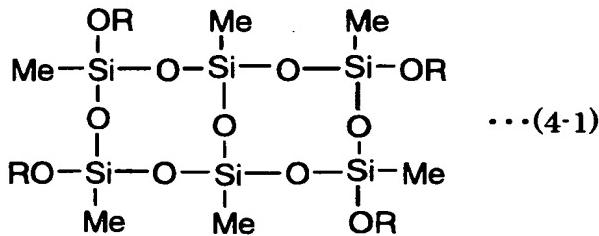
【化1】



【0028】

上式（4）で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すなわち、下式（4-1）で表される化合物等が挙げられ、上式（3）のアルコキシ基の一部がシロキサン結合により縮合した化合物で、例えば、2, 4, 7, 9, 11, 13-ヘキサメチル-2, 4, 7, 9-テトラメトキシ-2, 4, 7, 9, 11, 13-ヘキサシラビシクロ [5, 5, 1] シロキサンなどが好ましい。

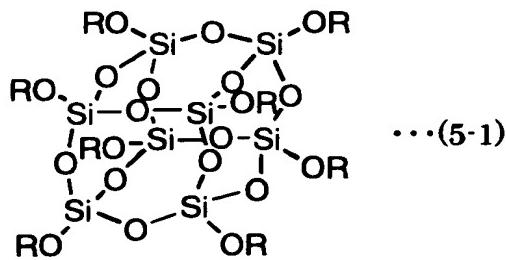
【化2】



【0029】

上式（5）で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すなわち、下式（5-1）で表される化合物等が挙げられる。

【化3】

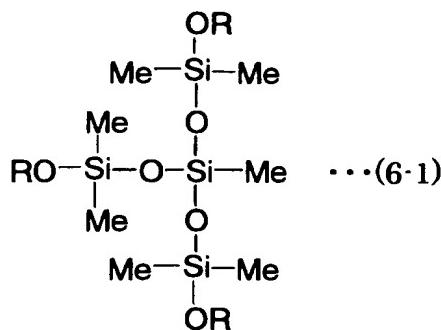


【0030】

上式（6）で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すな

わち、下式（6-1）で表される化合物等が挙げられ、トリス（ジメチルメトキシシロキシ）メチルシラン、トリス（ジメチル-sec-ブトキシシロキシ）メチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラキス（ジメチルメトキシシロキシ）-1, 3-ジメチルシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス（ジメチル-sec-ブトキシシロキシ）-1, 3-ジメチルシロキサンなどが好ましい。

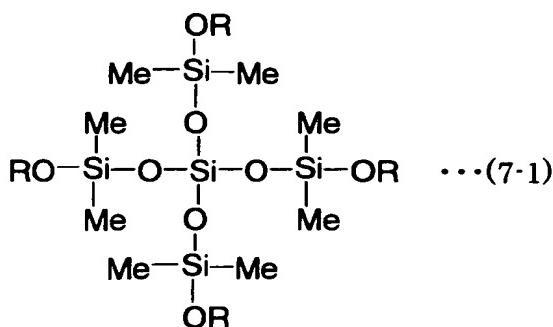
【化4】



【0031】

上式（7）で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すなわち、下式（7-1）で表される化合物等が挙げられ、テトラキス（ジメチルメトキシシロキシ）シラン、テトラキス（ジメチル-sec-ブトキシシロキシ）シラン、ヘキサキス（ジメチルメトキシシロキシ）ジシロキサンなどが好ましい。

【化5】

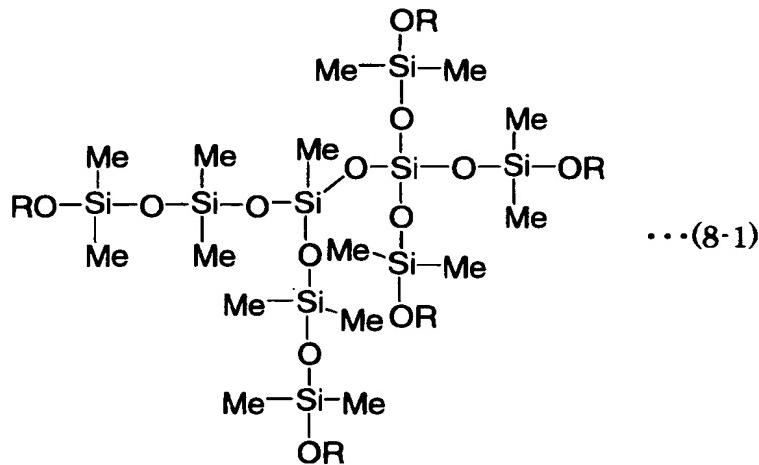


【0032】

上式（8）で表される好ましい化合物として、以下のものが挙げられる。すな

わち、下式（8-1）で表される化合物等が挙げられ、上式（7）の構造の一部と上式（6）の構造の一部を組み合わせてなる化合物、およびそれにシロキサン鎖を導入してなる化合物などが好ましい。

【化6】



なお、式（3-1）～（8-1）中、Meは $-\text{CH}_3$ 、Rは独立して、置換または非置換の1価炭化水素基を示す。

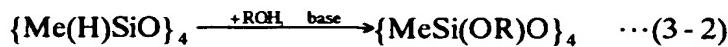
【0033】

上式（1）または（2）で表される化合物は、市販されているものを用いることができる他、公知の種々の方法で合成できる。

【0034】

上式（3）で表される化合物は、市販されているものを用いることができる他、公知の種々の方法で合成でき、例えば、以下の式（3-2）で表される反応に従って、合成することができる。このとき、塩基性触媒（base）を用いると好ましい。

【化7】

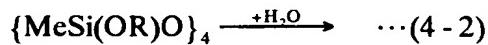


【0035】

上式（4）で表される化合物は、市販されているものを用いることができる他、公知の種々の方法で合成でき、例えば、以下の式（4-2）で表される反応の

ように、上式（3）のアルコキシ基の一部をシロキサン結合により縮合させることで合成できる。このとき、水は不足量を加えると好ましい。

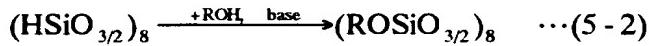
【化8】



【0036】

上式（5）で表される化合物は、市販されているものを用いることができる他、公知の種々の方法で合成でき、例えば、以下の式（5-2）で表される反応に従って、合成することができる。このとき、塩基性触媒を用いると好ましい。

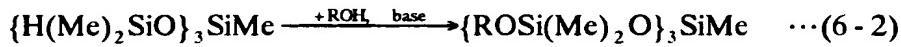
【化9】



【0037】

上式（6）で表される化合物は、市販されているものを用いることができる他、公知の種々の方法で合成でき、例えば、以下の式（6-2）で表される反応に従って、合成することができる。このとき、塩基性触媒を用いると好ましい。

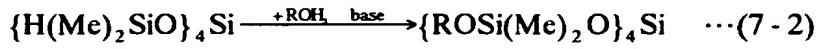
【化10】



【0038】

上式（7）で表される化合物は、市販されているものを用いることができる他、公知の種々の方法で合成でき、例えば、以下の式（7-2）で表される反応に従って、合成することができる。このとき、塩基性触媒を用いると好ましい。

【化11】



【0039】

上式（8）で表される化合物は、市販されているものを用いることができる他、公知の種々の方法で合成でき、例えば、以下の式（8-2）で表される反応の

ように、上式（7）のアルコキシ基の一部と上式（6）のアルコキシ基の一部とをシロキサン結合により縮合させることで合成できる。このとき、水は不足量を加えると好ましい。

【化12】



なお、式（3-2）～（8-2）中、Meは-C₆H₅、Rは独立して、置換または非置換の1価炭化水素基を示す。

【0040】

本発明にかかるシリカ質膜形成用組成物において、上式（1）もしくは（2）で表される加水分解性ケイ素化合物は、単独もしくは混合物で用いてもよく、またそれらを少なくとも一部加水分解縮合した生成物を用いてもよい。

【0041】

一部加水分解縮合した生成物を用いる場合、これら加水分解性ケイ素化合物は、以下の条件で加水分解縮合すると好ましい。すなわち、加水分解のための水は、好ましくは、加水分解性ケイ素化合物を完全に加水分解するために必要なモル数の0.5～1.0倍量が用いられる。これより少ないと十分に分子量の増加がなく揮発性が高い場合があり、これより多いと分子量が上がりすぎて溶剤に不溶になる、または保存安定性が低下する場合がある。また、塩基性触媒を添加すると好ましい。塩基性触媒の量は、加水分解性ケイ素化合物1モル当たり、好ましくは0.001～0.1モルである。塩基性触媒としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類や、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ドデシルトリメチルアンモニウム、水酸化テトラデシルトリメチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化オクタデシルトリメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの水酸化アンモニウム塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類

金属水酸化物等が挙げられる。更にポリスチレン骨格に第四級アンモニウムイオン、第三級アミン、第二級アミン、第一級アミンを有する置換基が結合したいわゆるアニオン交換樹脂も用いることができる。塩基性物質として、好ましくはアンモニア又は有機アミンである。塩基性物質は、単独で又は二以上の混合物として用いることができる。

【0042】

加水分解縮合時には重合体の安定性を保つために有機溶媒を存在させてもよい。溶媒の量は、加水分解性ケイ素化合物1g当たり、好ましくは3～100gである。これより少ないと充分に溶解されず反応が不均一になる場合があり、これより多いと反応に大きな容器が必要になるなど実用的に不利になる場合がある。有機溶媒としては、炭素数6以下のアルコール類、エチレンオキサイド系グリコールエーテル類、プロピレンオキサイド系グリコールエーテル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。特に水と相溶性があるものが好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール類、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエ

ーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、エステル系溶媒、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミドN-メチルプロピオニアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0043】

なお、加水分解に用いた溶媒、加水分解で生じたアルコール及び水等は、ロータリーエバポレータや蒸発缶等の装置を用いて、大気圧以下の圧力で蒸留によって、下記の塗布用の溶剤に置換すると好ましい。必要に応じてさらに塗布用の有機溶剤を添加し、適当な量の固形分（不揮発分）を含む溶液とすると好ましい。これについては、後述する。

【0044】

本発明にかかる架橋剤は、式（3）～（8）で表される加熱によりシラノール基を発生する環状または多分岐状のオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のオリゴマーを含む。本発明にかかるシリカ質膜形成用組成物に、架橋剤を添加することで、添加していないものに比べて、硬化後の機械強度の向上を計ることができる。

【0045】

なお、架橋剤の量は、上記加水分解性ケイ素化合物またはそれを加水分解縮合して得られる生成物100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部、さ

らに好ましくは1～10重量部である。これより少ないと充分な機械強度の向上が得られない場合があり、これより多いと多孔質の構造をつぶして誘電率が上昇する場合がある。

【0046】

なお、上記（A）及び（B）を含むシリカ質膜形成用組成物は、さらに有機溶剤を含んでなると好ましい。この際の、有機溶剤の量は、特に限定されるものではないが、塗布の点から、不揮発分（N V）5～20重量%の溶液とすると好ましい。これより少ないと塗布の際に目的とする膜圧が得られない場合があり、これより多いと塗布膜の均一性が得られない場合がある。有機溶剤は、シリカ質膜形成用組成物が均一な溶液状態を保てるものであれば特に限定されない。好ましい溶剤としては、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、2, 2, 2-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼンジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、トリマチルノナノン、シクロヘキサノン2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシリエーテル、2-エチルヘキシリエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシリエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコルジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエ

チレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレンジコールジメチルエーテル、プロピレンジコールモノエチルエーテル、プロピレンジコールジエチルエーテル、プロピレンジコールモノプロピルエーテル、プロピレンジコールジプロピルエーテル、プロピレンジコールモノブチルエーテル、ジプロピレンジコールジメチルエーテル、ジプロピレンジコールジエチルエーテル、ジプロピレンジコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-ブチル、酢酸-n-ブチル、酢酸-i-ブチル、酢酸-s e c-ブチル、酢酸-n-ペンチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸-2-エチルブチル、酢酸-2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレンジコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレンジコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレンジコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレンジコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸-i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-n-ブチル、乳酸-n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミドN-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなど

の含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を混合して使用することができる。また、溶剤は、加水分解開始時から塗布時までの任意の工程で一回あるいは複数回に分けて加えることができる。

【0047】

また、本発明の別の側面によると、上記（A）及び（B）を含むシリカ質膜形成用組成物を基板に塗布し、形成された膜中の溶剤を揮発させるに充分な温度で第1段の加熱処理を行った後、第2段の加熱処理を行うことを特徴とする多孔質膜の形成方法及び当該方法により得ることができる多孔質膜が提供される。

【0048】

塗布するシリカ質膜形成用組成物の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常100～1000nmである。この厚さは回路設計により厳密に規定される。シリカ質膜形成用組成物の基板への塗布は、塗布方法としては、通常の半導体デバイス製造で用いられる方法であればどんな方法でも用いることができるが、例えばスピンドルコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。なお、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミック、金属などが挙げられる。

【0049】

第1段の加熱処理では、主に溶剤の除去を行う（通常プリベークと呼ばれる乾燥工程）。これは、塗布膜の形状を固定化することを目的とする。第1段の加熱処理は、用いる溶剤等により異なるが、好ましくは80～200℃で、好ましくは0.5～3分間行う。加熱温度が低すぎたり加熱時間が短すぎると溶剤が充分に揮発しない場合があり、加熱温度が高すぎたり加熱時間が長すぎるとプロセス的に不利になる場合がある。なお、第1段の加熱処理は、通常大気中で行われるが、窒素やアルゴンなどの不活性ガスや、酸素含有窒素雰囲気下で行うことも可能である。

【0050】

第2段の加熱処理では、主にシリカ質膜形成用組成物の重合反応を行う。第2段の加熱処理は、好ましくは150～350℃で、好ましくは0.5～5分間行う。加熱温度が低すぎたり加熱時間が短すぎると膜機強度が小さく、また高すぎ

る温度や長すぎる加熱時間は半導体装置製造プロセスに適合しないことがある。さらに、第3段の加熱処理を行い、シリカ質膜中の揮発成分の除去を行うと好ましい。第3段の加熱温度は、好ましくは350～450℃で好ましくは30～120分間行う。

【0051】

なお、第2段および第3段の加熱処理は、大気中、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中、酸素ガスやフッ素ガスなどの反応性ガスを含有する不活性ガス雰囲気中、真空中などで行うことができ、これらの条件を組み合わせて多段階で加熱する方法も有効である。すなわち、この加熱を大気中で行った場合と不活性ガス雰囲気で行った場合とで、膜の細孔の分布及び機械的強度に差異が生じるが、これを制御することで膜物性の制御が可能である。また、本発明の膜の形成方法において、減圧状態でシリカ質膜形成用組成物を加熱することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の比誘電率をより低い値とすることができます。

【0052】

また、シリカ質膜形成用組成物は、基板に塗布する前に、固体不純物の除去を目的として、フィルターでろ過すると好ましい。フィルターは、0.05～0.1μのものが好ましい。これより小さくすると生産性が著しく低下する場合があり、これより大きいと塗膜の均一性に悪影響が生じる場合がある。

【0053】

このように加熱処理を施して得られる薄膜は、大きな比表面積を有する。また、このようにして得られた多孔質膜は、極めて小さな領域に細孔分布を有し、その細孔径は通常2nm以下の範囲であり、5nmを超える領域には殆ど空孔分布を有しないという特徴を示す。これは、ガス吸着によるBET表面積測定によって確認できる。このようにして得られた薄膜は小さな細孔が均一に分散していることから、このようにして得られた薄膜は、膜全体に対する空孔の割合が極めて高いにもかかわらず機械的強度の低下が最低限に抑えられ、大きな機械的強度を示す。

【0054】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好まし

い。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。

【0055】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

【0056】

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体デバイスの強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて充分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離をしき起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0057】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の概略断面図を示す。

【0058】

図1において、1は基板を示しており、Si基板、SOI (Si on insulator) 基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であっても良い。2はコンタクト層の層間絶縁膜である。3、5、7、9、11、13、15及び17は、配線層の層間絶縁膜である。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7及びM8と呼ぶ。4、6、8、10、12、14及び16はビア層の層間絶縁膜であり、最下層のビア層の層間絶縁膜4から順に上層に向かって、略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6及びV7と呼ぶ。18と21～24は金属配線を示している。同様に同じ模様の部分は金属配線を示してい

る。19は、ビアプラグであり、金属により構成される。通常銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていてもこれと同じ模様の部分はビアプラグを示している。20はコンタクトプラグであり、基板1最上面に形成されたトランジスタ（図示外）のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4、M5を中心配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

【0059】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、もしくは、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1つ以上の層に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

【0060】

例えば、配線層（M1）の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層（V1）の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することが出来る。このように配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減出来る。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減出来る。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。また、本発明の多孔質膜は機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

【0061】

【実施例】

以下、製造例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0062】

[製造例1]

300ミリリットルのフラスコにテトラメトキシシラン3.33gとメチルトリメトキシシラン2.50gの混合物とエタノール溶媒100ml、純水53.3g及び25%のアンモニア水0.83gを仕込み、60℃にて3時間混合した。次いで、溶媒のエタノール、加水分解で生成したメタノール及び水を60℃、40torrの条件下で減圧留去し、残留物に適宜プロピレンジリコールプロピルエーテル(PnP)を添加し、NV8%の溶液を得た。

【0063】

[製造例2]

1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(化-1)12gを30gのイソブチルアルコールに溶解し、ナトリウムメチラートのメタノール溶液を数滴加えて加熱した。途中、メタノール留去を行いながら3時間還流の後、減圧蒸留により目的物(化-2)を得た。沸点142℃/2torr。

【0064】

[製造例3～6]

製造例2に準じて表1に示すようなシロキサンオリゴマーとアルコール類の組み合わせにより相当する低温硬化性架橋剤を合成した。

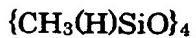
【0065】

【表1】

製造例	シロキサンオリゴマー	アルコール	構造式
製造例2	(化-1)	イソブチルアルコール	(化-2)
製造例3	(化-1)	第3ブチルアルコール	(化-3)
製造例4	(化-1)	イソプロピルアルコール	(化-4)
製造例5	(化-5)	イソブチルアルコール	(化-6)
製造例6	(化-7)	イソブチルアルコール	(化-8)

【0066】

【化13】



… (化-1)



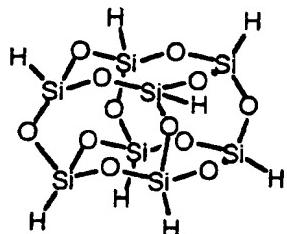
… (化-2)



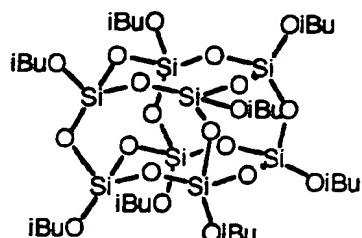
… (化-3)



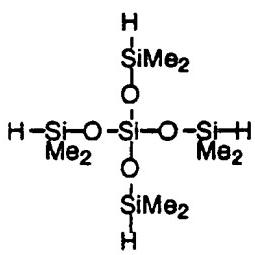
… (化-4)



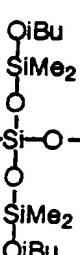
… (化-5)



… (化-6)



… (化-7)



… (化-8)

式中、Meは $-\text{CH}_3$ 、iBuは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、tBuは $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、iPuは $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ を表す。

【0067】

[実施例及び比較例]

表2に示すように製造例1で示したレジン100gに対して低温硬化性架橋剤を0.4g添加した組成物を作成した。0.2μのフィルターでろ過し、シリコンウェハー上にスピン塗布後、120℃で2分間プリベークし、溶剤の除去を行った後、230℃で3分加熱し、さらに窒素気流中で425℃1時間焼成を行うことにより焼成膜の熟成を行った。

【0068】

得られた膜の評価を行った。膜厚の測定にはエリプリメーターを用いた。比誘電率は、日本SSM; Solid State Measurements社製水銀プローブ495 CV Systemを用いて測定した。ハードネスとモジ

ュラスは東陽テクニカ；MTS社製ナノインデンターSA2を用いて評価した。
評価結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

実施例	レジン	架橋剤	膜厚(Å)	比誘電率	ハードネス(GPa)	モジュラス(GPa)
1	製造例1	製造例2	3342	2.11	0.52	5.8
2	製造例1	製造例3	3463	2.12	0.53	5.5
3	製造例1	製造例4	3426	2.15	0.50	5.4
4	製造例1	製造例5	3385	2.13	0.52	5.8
5	製造例1	製造例6	3289	2.12	0.51	5.7
比較例1	製造例1	なし	3517	2.12	0.32	3.4

【0070】

ここから、本発明によると、非常に機械的強度に優れた多孔質膜を得られることが分かる。

【0071】

【発明の効果】

本発明の組成物は保存安定性、低温硬化性に優れ、これを用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい半導体デバイス製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の半導体装置の実施形態に係る半導体装置の概略断面図である。

【符号の説明】

1 基板

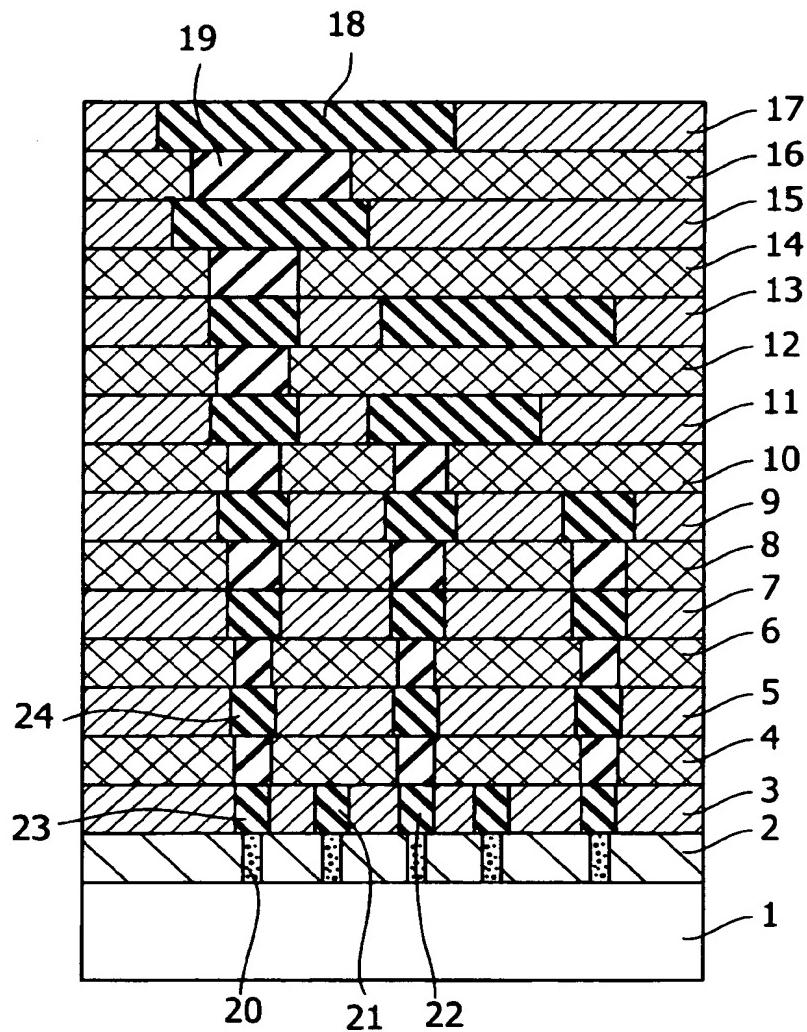
2 コンタクト層の層間絶縁膜

- 3 配線層（M1）の層間絶縁膜
- 4 ビア層（V1）の層間絶縁膜
- 5 配線層（M2）の層間絶縁膜
- 6 ビア層（V2）の層間絶縁膜
- 7 配線層（M3）の層間絶縁膜
- 8 ビア層（V3）の層間絶縁膜
- 9 配線層（M4）の層間絶縁膜
- 10 ビア層（V4）の層間絶縁膜
- 11 配線層（M5）の層間絶縁膜
- 12 ビア層（V5）の層間絶縁膜
- 13 配線層（M6）の層間絶縁膜
- 14 ビア層（V6）の層間絶縁膜
- 15 配線層（M7）の層間絶縁膜
- 16 ビア層（V7）の層間絶縁膜
- 17 配線層（M8）の層間絶縁膜
- 18 金属配線
- 19 ビアプラグ
- 20 コンタクトプラグ
- 21 金属配線
- 22 金属配線
- 23 金属配線
- 24 金属配線

【書類名】

図面

【図 1】

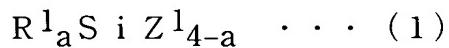


【書類名】 要約書

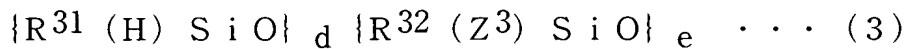
【要約】

【課題】 比誘電率が2.2以下であり、かつ実用的な力学的強度を有する多孔質膜を形成する。

【解決手段】 (A) 下式(1)で表される加水分解性ケイ素化合物またはそれを少なくとも一部加水分解縮合した生成物等100重量部と、(B) 下式(3)で表される加熱によりシラノール基を発生する環状オリゴマー等を含む架橋剤0.1～20重量部とを含むシリカ質膜形成用組成物を提供する。



(但し、式(1)中 Z^1 は加水分解性基を示し、また R^1 は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、 a は0～3の整数を表す。)



(但し、式(3)中 R^{31} 及び R^{32} は置換または非置換の1価炭化水素基を示し、また Z^3 は加熱によりシラノールを発生させる基を示し、 d 及び e は0以上10以下の整数で $d+e$ は3以上である。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-087068
受付番号	50300501574
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月27日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003- 87068

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 浅野 健

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 笹子 勝

【その他】 上記発明者、中川 秀夫の住所又は居所の訂正変更は事
務処理上の行き違いにより、住所又は居所：大阪府門真
市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内と記
載すべきところ、誤って記載してしまいました。ここに
、変更訂正いたします。

【プルーフの要否】 要

認定・付与料青幸良

特許出願の番号	特願2003-087068
受付番号	50300608560
書類名	手続補正書
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成15年 4月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月14日
-------	-------------

次頁無

特願2003-087068

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月22日

新規登録

東京都千代田区大手町二丁目6番1号
信越化学工業株式会社

特願2003-087068

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所
氏名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社